



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0036527

(51)^{2021.01} C01B 33/12; C01B 33/32

(13) B

(21) 1-2020-02060

(22) 10/04/2020

(45) 25/08/2023 425

(43) 25/06/2020 387ASC

(73) Công ty Cổ phần tập đoàn Phụng Hoàng Xanh A&A (VN)

Số 167 phố Hoàng Ngân, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Phạm Anh Tuấn (VN); Hà Thu Hường (VN); Tống Duy Thọ (VN).

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ NEWAVE (NEWAVE IP COMPANY LIMITED)

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP BỘT SILIC ĐIOXIT VÔ ĐỊNH HÌNH TỪ BỘT ĐÁ
THẢI CỦA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT ĐÁ NHÂN TẠO GỐC THẠCH ANH

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp bột silic đioxit vô định hình bao gồm các bước: nung nóng chảy hỗn hợp nguyên liệu gồm bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh cùng với các hợp chất muối của kim loại kiềm hoặc hydroxit kim loại kiềm ở nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ 1100 đến 1200°C trong thời gian 1,0÷3,0 giờ để tạo thành thủy tinh tan M_2SiO_3 ; thủy nhiệt để tạo thành dung dịch thủy tinh lỏng M_2SiO_3 trong nước; kết tủa silic đioxit dạng uớt bằng dung dịch axit vô cơ (H_2SO_4 hoặc HCl) và xử lý nhiệt silic đioxit kết tủa này để thu được silic đioxit vô định hình dạng bột. Sản phẩm bột silic đioxit theo sáng chế có hàm lượng SiO_2 98÷99% có cấu trúc vô định hình, kích thước hạt từ 2,5÷45 μm ; độ ẩm 3,0÷4,0%, hàm lượng mất khi nung: 6,0÷7,0%, pH= 6,0÷8,0; diện tích bề mặt: 180÷200 m^2/g thích hợp để dùng làm chất độn gia cường trong ngành cao su, ngành sơn và các ngành sản xuất công nghiệp khác.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp bột silic đioxit vô định hình từ hỗn hợp phối liệu gồm bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh và các hợp chất muối của kim loại kiềm hoặc hydroxit kim loại kiềm.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Silic đioxit được sử dụng trong ngành công nghiệp cao su, sơn và nhiều ngành công nghiệp khác. Silic đioxit được sử dụng làm chất độn trong cao su từ những năm 50 của thế kỷ XX và được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như săm lốp ô tô, băng tải cao su, gối cầu giảm chấn cao su, giày dép hay những sản phẩm cao su màu. Việc sử dụng silic đioxit làm chất độn gia cường làm tăng đáng kể đặc tính cơ lý của sản phẩm như độ bền kéo, độ bền xé, độ bền mài mòn, độ cứng và khả năng chịu nhiệt.

Sản phẩm silic đioxit thương mại thường được sản xuất từ thủy tinh lỏng. Trong đó, thủy tinh lỏng này thường được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt sử dụng nguyên liệu chính là cát thạch anh, cát giàu SiO_2 được khai thác từ tự nhiên.

Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 2,940,830 đã mô tả quy trình tổng hợp bột silic đioxit để làm chất gia cường trong cao su bằng cách axit hóa dung dịch natri silic đioxit. Sản phẩm silic đioxit thu được có kích thước hạt trung bình từ 0,015 đến 0,04 μm và diện tích bề mặt từ 25 đến 200 m^2/g .

Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3,235,331 đã mô tả quy trình sản xuất silic đioxit kết tủa bằng cách trung hòa natri silic đioxit bằng axit, sản phẩm silic đioxit được sử dụng làm chất gia cường tốt cho cao su có diện tích bề mặt 260 m^2/g . Độ pH của dung dịch silic đioxit là 10÷12, phản ứng được duy trì ở nhiệt độ 80÷90°C.

WO 01/07364 A1 bộc lộ quy trình tổng hợp và sản xuất silic đioxit kết tủa, được sử dụng làm chất độn trong các vật liệu đàn hồi. Trong đó lò phản ứng được gia nhiệt ở nhiệt độ 60÷80°C, sử dụng thủy tinh lỏng có tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$; độ pH trong quá trình kết tủa silic đioxit được duy trì ở 8÷10. Silic đioxit kết tủa thu được có diện tích bề mặt 100÷220 m^2/g .

Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5,000,933 đề cập đến quy trình thủy nhiệt trực tiếp để sản xuất dung dịch natri silic đioxit có độ tinh khiết cao có tỷ lệ mol $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$

cao bằng phản ứng của nguồn silic đioxit với dung dịch natri hydroxit trong nước, hoặc với dung dịch natri silic đioxit có tỷ lệ mol $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ thấp, bằng cách sử dụng nguồn silic đioxit chứa tỷ lệ đủ của pha cristobalit, hoặc bằng cách xử lý các dạng tinh thể khác của silic đioxit bằng cách nung ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn 1100°C , nhưng thấp hơn điểm nóng chảy của silic đioxit trước khi xử lý thủy nhiệt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình tổng hợp bột silic đioxit vô định hình từ bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh, bột silic đioxit này có thể dùng làm chất gia cường trong các sản phẩm cao su, sơn và các sản phẩm khác.

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp bột silic đioxit vô định hình từ bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh, muối kim loại kiềm hoặc hydroxit kim loại kiềm (Na_2CO_3 , K_2CO_3 hoặc NaOH , KOH) để làm chất phụ gia làm giảm nhiệt độ nóng chảy, và axit vô cơ (H_2SO_4 hoặc HCl).

Cụ thể, sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp bột silic đioxit vô định hình bao gồm các bước sau:

i) nung hỗn hợp gồm muối kim loại kiềm hoặc hydroxit kim loại kiềm và bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh có cỡ hạt $< 50\mu\text{m}$ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1100 đến 1200°C để thu được thủy tinh tan, trong đó tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ trong hỗn hợp này là $1,8 \div 2,2$, ở đây M là K hoặc Na; trong đó quá trình nung được thực hiện theo ba giai đoạn:

- giai đoạn nâng nhiệt: tăng dần nhiệt độ từ nhiệt độ trong phòng đến nhiệt độ nung trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt $\sim 10^\circ\text{C}/\text{phút}$;
- giai đoạn hằng nhiệt: duy trì ở nhiệt độ nung trong thời gian từ $1,0 \div 3,0$ giờ; và
- giai đoạn hạ nhiệt: để nguội tự nhiên lò nung tới nhiệt độ trong phòng trong khoảng 20 giờ;

ii) thủy nhiệt thủy tinh tan thu được trong bước i) để tạo thành dung dịch thủy tinh lỏng, sau đó lọc ly tâm để thu được dung dịch trong suốt, trong đó:

- nhiệt độ thủy nhiệt: $90 \div 110^\circ\text{C}$;
- thời gian thủy nhiệt: $2,0 \div 4,0$ giờ
- tỷ lệ khối lượng $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{SiO}_3$: $10 \div 12$;

iii) kết tủa silic đioxit bằng cách bổ sung từ từ dung dịch axit vô cơ gồm H_2SO_4 hoặc HCl vào dung dịch thủy tinh lỏng thu được trong bước (ii) đến khi độ pH của dung dịch

thủy tinh bằng 7 tương ứng với tỷ lệ mol H^+/M_2O trong quá trình này là $1,8 \div 2,2$; dung dịch silic đioxit kết tủa trong nước này tiếp tục được lọc chân không để loại bỏ muối MCl hoặc M_2SO_4 trong đó M là Na hoặc K; và

iv) xử lý nhiệt silic đioxit kết tủa thu được trong bước (iii) ở nhiệt độ $70 \div 80^\circ C$ trong khoảng 6 giờ đến khi độ ẩm đạt khoảng $8 \div 10\%$; sau đó xử lý ở nhiệt độ $100 \div 105^\circ C$ trong khoảng 18 giờ đến độ ẩm không đổi để thu được bột silic đioxit vô định hình.

Sản phẩm bột silic đioxit thu được từ quy trình theo sáng chế có hàm lượng SiO_2 vô định hình là $98 \div 99\%$, kích thước hạt từ $2,5 \div 45 \mu m$; độ ẩm $3,0 \div 4,0\%$; hàm lượng mất khi nung: $6,0 \div 7,0\%$, $pH = 6,0 \div 8,0$; diện tích bề mặt: $180 \div 200 \text{ m}^2/\text{g}$, đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật để sử dụng trong ngành cao su, sơn...

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ nhiệt của quá trình nung phối liệu trong lò nung theo một phương án của sáng chế;

Hình 2 là sơ đồ nhiệt của quá trình sấy silic đioxit vô định hình theo một phương án của sáng chế;

Hình 3 là đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu silic đioxit vô định hình theo một phương án của sáng chế;

Hình 4 là đồ thị phân bố kích thước hạt của mẫu bột silic đioxit thương mại;

Hình 5 là giản đồ nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD) của mẫu bột silic đioxit vô định hình theo một phương án của sáng chế;

Hình 6 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột silic đioxit thương mại;

Hình 7 là hình ảnh SEM của mẫu bột silic đioxit vô định hình theo một phương án của sáng chế; và

Hình 8 là hình ảnh SEM của mẫu bột silic đioxit thương mại.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các thành phần phối liệu

Bột đá thải

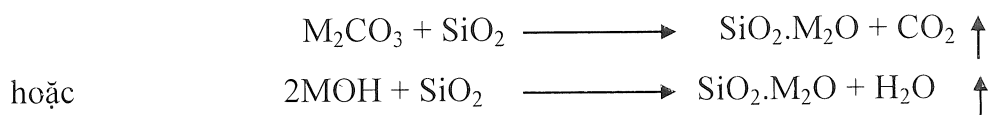
Bột đá thải được sử dụng theo sáng chế là bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh có cỡ hạt $< 50 \mu m$ và có các thành phần hóa học theo tỷ lệ % khối lượng như sau: $SiO_2 \sim 84\%$, chất kết dính polyme hữu cơ $\sim 14\%$ và lượng còn lại là các tạp chất khác bao gồm các oxit kim loại như: oxit sắt, oxit nhôm, silic cacbua (hạt mài), TiO_2 ... Bột đá thải này được xử lý nhiệt để tách ẩm.

Chất phụ gia

Chất phụ gia được sử dụng theo sáng chế là các muối của các kim loại kiềm hoặc hydroxit kim loại kiềm (Na_2CO_3 , K_2CO_3 hoặc NaOH , KOH) có độ tinh khiết $\geq 99\%$ và các axit vô cơ (H_2SO_4 hoặc HCl).

Nung hỗn hợp gồm chất phụ gia và bột đá thải để tạo thành thủy tinh tan

Bước nung hỗn hợp gồm chất phụ gia và bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh (sau đây còn được gọi là bột đá thải) tạo thành thủy tinh tan ở dạng rắn. Khác với bột đá thạch anh trong tự nhiên có hàm lượng $\text{SiO}_2 > 99\%$, bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo bao gồm thành phần chính là SiO_2 với lượng khoảng 84% khối lượng; chất kết dính polyme hữu cơ với lượng $\sim 14\%$ khối lượng và lượng còn lại là các tạp chất khác bao gồm các oxit kim loại như: oxit sắt, oxit nhôm, silic cacbua (hạt mài), TiO_2 ... Bước nung này nhằm thực hiện quá trình phản ứng giữa bột đá thải và chất phụ gia là các muối của các kim loại kiềm hoặc hydroxit kim loại kiềm. Quá trình nung ở nhiệt độ cao còn giúp loại bỏ hoàn toàn thành phần polyme hữu cơ có trong bột đá thải ban đầu. Trong lò nung, quá trình tăng nhiệt độ xảy ra từ từ, khi nhiệt độ đạt từ 600 đến 800°C, xảy ra hiện tượng phân hủy các polyme có trong bột đá thải thành các hợp chất C, CO_2 và H_2O . Khi nhiệt độ đạt tới 850°C thì quá trình nóng chảy chất phụ gia bắt đầu xảy ra để hình thành pha lỏng và kích thích quá trình nóng chảy SiO_2 . Khi nhiệt độ nung đạt tới 1100÷1200°C, phản ứng giữa chất phụ gia và SiO_2 tạo thành thủy tinh tan $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$ theo phương trình phản ứng:



Một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng giữa chất phụ gia và SiO_2 là tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Ở nhiệt độ cao M_2CO_3 (MOH) chuyển từ pha rắn sang pha lỏng, chất phụ gia nóng chảy sẽ kích thích quá trình nóng chảy của SiO_2 , làm giảm nhiệt độ nung của SiO_2 để quá trình phản ứng giữa chất phụ gia M_2CO_3 hoặc MOH và SiO_2 diễn ra. Nếu tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ cao hoặc tỷ lệ chất phụ gia trong công thức phối liệu thấp thì M_2CO_3 (MOH) sau khi nóng chảy là không đủ để phản ứng hoàn toàn với SiO_2 , điều này làm giảm hiệu suất phản ứng chuyển hóa của SiO_2 , dẫn tới giảm tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước trong quá trình thủy nhiệt (tức là giảm lượng thủy tinh tan tạo ra). Nếu tỷ lệ chất phụ gia cao thì quá trình nóng chảy M_2CO_3 (MOH) dễ dàng kéo theo sự

chuyển pha từ pha rắn thành pha lỏng của SiO_2 xảy ra nhanh hơn. Tuy nhiên, nếu sử dụng tỷ lệ chất phụ gia M_2CO_3 (MOH) cao thì chi phí nguyên liệu tăng cao và làm giảm hiệu quả kinh tế trong sản xuất thực tế. Theo sáng chế, tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,2.

Một yếu tố quan trọng khác ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng giữa chất phụ gia và SiO_2 là nhiệt độ nung trong lò nung. Quá trình nóng chảy M_2CO_3 (MOH) sẽ giúp quá trình chuyển pha của SiO_2 từ pha rắn sang pha lỏng xảy ra sớm, khi nhiệt độ nung thấp, quá trình nóng chảy M_2CO_3 (MOH) xảy ra chậm, nên quá trình chuyển pha của SiO_2 cũng xảy ra chậm hoặc không hoàn toàn, làm giảm hiệu suất phản ứng. Khi nhiệt độ nung cao, quá trình nóng chảy muối kim loại kiềm hoặc hydroxit kim loại kiềm xảy ra nhanh, kéo theo pha lỏng của SiO_2 hình thành sớm và phản ứng xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên, nếu nhiệt độ quá cao, chi phí năng lượng sẽ lớn và ảnh hưởng đến tuổi thọ của thiết bị nung. Theo sáng chế, nhiệt độ nung thích hợp là từ 1100°C đến 1200°C .

Hiệu suất phản ứng giữa SiO_2 và chất phụ gia còn bị ảnh hưởng bởi thời gian nung. Khi thời gian nung ngắn, phản ứng giữa chất phụ gia và SiO_2 chưa xảy ra hoàn toàn nên hiệu suất chuyển hóa thấp, tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước giảm. Khi thời gian nung dài, quá trình phản ứng xảy ra hoàn toàn hơn, tuy nhiên, chi phí duy trì nhiệt độ nung sẽ tăng cao và làm giảm năng suất. Theo sáng chế, thời gian nung tốt hơn là 1,0÷3,0 giờ ở nhiệt độ nung 1100°C ÷ 1200°C .

Chế độ nung hỗn hợp phối liệu trong lò nung theo một phương án của sáng chế được thể hiện trên Hình 1.

Tạo thành thủy tinh lỏng bằng quá trình thủy nhiệt

Sau quá trình phản ứng trong lò nung, sản phẩm thu được là thủy tinh tan $\text{SiO}_2.\text{M}_2\text{O}$ ở dạng rắn sẽ được thủy nhiệt để tạo thành dung dịch thủy tinh lỏng. Nồng độ dung dịch M_2SiO_3 thu được sau quá trình thủy nhiệt bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, trong đó tỷ lệ nước sử dụng, nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt là các yếu tố có ảnh hưởng nhiều nhất đến tỷ lệ hòa tan.

Tỷ lệ nước sử dụng làm dung môi trong quá trình thủy nhiệt là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan. Khi tỷ lệ nước được sử dụng thấp thì tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan thấp, đồng thời dung dịch thủy tinh lỏng thu được có độ nhớt cao, nên rất khó loại bỏ hoàn toàn các tạp chất không tan bằng cách lọc ly tâm. Khi tỷ lệ nước được sử dụng cao, quá trình hoà tan thủy tinh tan dạng rắn trong quá trình thủy

nhệt xảy ra nhanh hơn. Tuy nhiên, nồng độ dung dịch M_2SiO_3 thu được sau quá trình thủy nhiệt sẽ thấp và làm tăng khối lượng dung dịch cần xử lý lọc ly tâm. Theo sáng chế, tỷ lệ khối lượng H_2O/M_2SiO_3 của quá trình thủy nhiệt là $10 \div 12$.

Nhiệt độ của quá trình thủy nhiệt (sau đây còn được gọi là nhiệt độ thủy nhiệt) ảnh hưởng trực tiếp đến tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong quá trình thủy nhiệt. Khi nhiệt độ thủy nhiệt thấp, quá trình hòa tan thủy tinh tan trong nước xảy ra chậm, tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước thấp, khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng, quá trình hòa tan sẽ xảy ra nhanh hơn dẫn đến làm tăng tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước. Theo sáng chế, nhiệt độ thủy nhiệt để tạo thành dung dịch thủy tinh lỏng từ thủy tinh tan dạng rắn là $90 \div 110^\circ C$.

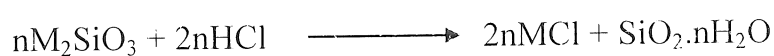
Một yếu tố khác ảnh hưởng đến tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong quá trình thủy nhiệt là thời gian thủy nhiệt. Ở nhiệt độ thủy nhiệt là $90 \div 110^\circ C$, thời gian thủy nhiệt thích hợp theo sáng chế là từ 2,0 đến 4,0 giờ.

Dung dịch thủy tinh lỏng (M_2SiO_3) thu được sau quá trình thủy nhiệt chứa rất nhiều tạp chất ở dạng rắn không tan bao gồm các tạp chất chứa trong hỗn hợp bột đá thải ban đầu như oxit sắt, oxit nhôm, silic cacbua (hạt mài), TiO_2 và cả thành phần SiO_2 ở dạng tinh thể chưa chuyển hóa hoàn toàn thành SiO_2 vô định hình. Do đó, dung dịch này được lọc ly tâm để loại bỏ các tạp chất dạng rắn không tan trong nước. Theo một phương án cụ thể, dung dịch thủy tinh lỏng được lọc ly tâm ở tốc độ 3500 vòng/phút trong thời gian 10 phút để thu được dung dịch trong suốt, không màu.

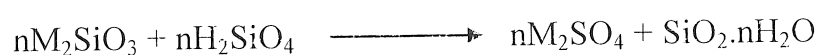
Kết tủa silic đioxit vô định hình từ dung dịch thủy tinh lỏng

Dung dịch thủy tinh lỏng trong suốt không màu thu được ở trên được trung hòa bằng cách bổ sung từ từ dung dịch axit HCl hoặc H_2SO_4 đến khi độ pH của dung dịch thủy tinh bằng 7 (tương ứng với tỷ lệ mol H^+/M_2O là $1,8 \div 2,2$) để tạo thành silic đioxit kết tủa dạng ướt có công thức $SiO_2.nH_2O$. Theo một phương án của sáng chế, dung dịch axit HCl 1M được sử dụng.

Silic đioxit kết tủa này là sản phẩm của phản ứng giữa dung dịch thủy tinh lỏng (M_2SiO_3) và axit vô cơ (H_2SO_4 , HCl). Phản ứng được thể hiện bằng phương trình sau:



hoặc



Silic đioxit kết tủa dạng ướn này tiếp tục được lọc chân không để loại bỏ muối (ví dụ, muối NaCl, Na₂SO₄).

Xử lý nhiệt silic đioxit kết tủa

Chất kết tủa silic đioxit dạng ướn được xử lý nhiệt đến độ ẩm không đổi để thu được sản phẩm silic đioxit kết tủa ở trạng thái pha vô định hình. Chế độ xử lý nhiệt có ảnh hưởng rất lớn đến hình thái của hạt silic đioxit tạo ra. Tốc độ gia nhiệt nhanh khiến cho nước thoát ra nhanh sẽ tạo thành silic đioxit có cấu trúc hạt đặc chắc, có diện tích bề mặt riêng thấp. Theo sáng chế, để thu được silic đioxit có độ xốp lớn, diện tích bề mặt riêng cao, chế độ xử lý nhiệt silic đioxit kết tủa dạng ướn được thực hiện theo hai giai đoạn như sau:

giai đoạn thứ nhất: xử lý nhiệt ở nhiệt độ 70÷80°C đến khi độ ẩm đạt khoảng 8÷10% (khoảng 6 giờ); và

giai đoạn thứ hai: xử lý nhiệt ở nhiệt độ 100÷105°C đến độ ẩm không đổi (khoảng 18 giờ).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được minh họa bằng các ví dụ. Cần hiểu rằng phạm vi của sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ cụ thể này.

Ví dụ 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ SiO₂/Na₂O đến tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước

Trong ví dụ này đã tổng hợp các mẫu dung dịch thủy tinh lỏng bằng cách sử dụng tỷ lệ mol SiO₂/Na₂O khác nhau trong hỗn hợp nguyên liệu. Điều kiện tổng hợp: nhiệt độ nung 1200°C; thời gian nâng nhiệt từ nhiệt độ trong phòng đến nhiệt độ nung: 2 giờ (tốc độ gia nhiệt: 10°C/phút), thời gian nung hằng nhiệt: 1 giờ; tỷ lệ khối lượng H₂O/Na₂SiO₃ trong quá trình thủy nhiệt là 10; thời gian thủy nhiệt: 2 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt: 100°C. Các mẫu được đánh giá thông qua tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước (tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước là tỷ lệ % khối lượng của thủy tinh tan hòa tan trong nước so với khối lượng của thủy tinh tan được đưa vào phản ứng thủy nhiệt ban đầu). Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1

Tên mẫu	Tỷ lệ mol SiO ₂ /Na ₂ O	Tỷ lệ hòa tan (%)
A ₁	1,6	94,43
A ₂	1,8	94,46
A ₃	2,0	93,06

A ₄	2,2	91,76
A ₅	2,5	89,43
A ₆	2,8	85,18

Từ bảng 1 thấy rằng khi tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ tăng lên thì tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước giảm đi. Điều này có thể giải thích là khi tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ cao, lượng Na_2O nóng chảy không đủ để phủ toàn bộ lượng bột đá thải, nên quá trình hình thành pha lỏng của SiO_2 xảy ra không hoàn toàn và làm giảm hiệu suất của phản ứng giữa SiO_2 và Na_2O , do đó làm giảm tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước trong quá trình thủy nhiệt. Theo sáng chế, tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ tốt hơn là $1,8 \div 2,2$.

Ví dụ 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong quá trình thủy nhiệt

Trong ví dụ này đã tổng hợp các mẫu dung dịch thủy tinh lỏng với nhiệt độ nung khác nhau. Điều kiện tổng hợp: tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$; thời gian nung: 2 giờ; thời gian nâng nhiệt độ từ nhiệt độ trong phòng đến nhiệt độ nung: 2 giờ (tương đương tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$); tỷ lệ khối lượng $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ trong quá trình thủy nhiệt là 10; thời gian thủy nhiệt: 2 giờ, nhiệt độ thủy nhiệt: 100°C . Các mẫu được đánh giá thông qua tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2

Tên mẫu	Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)	Tỷ lệ hòa tan (%)
B ₁	900	87,12
B ₂	1000	90,76
B ₃	1100	93,12
B ₄	1150	94,68
B ₅	1200	94,91
B ₆	1250	95,06

Từ bảng 2 thấy rằng khi nhiệt độ nung tăng lên thì tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước trong quá trình thủy nhiệt tăng lên, tuy nhiên, sau khi nhiệt độ tăng đến 1150°C thì tỷ lệ hòa tan bắt đầu tăng chậm. Điều này có thể giải thích như sau: khi nhiệt độ nung thấp, quá trình nóng chảy xảy ra chậm, nên quá trình hình thành pha lỏng của SiO_2 cũng xảy ra chậm hoặc không hoàn toàn, dẫn đến làm giảm hiệu suất phản ứng giữa

SiO_2 và chất phụ gia Na_2O ; khi nhiệt độ nung cao, chất phụ gia nóng chảy sẽ thúc đẩy quá trình chuyển pha của SiO_2 từ pha rắn sang pha lỏng xảy ra sớm và thúc đẩy quá trình phản ứng giữa SiO_2 ở trạng thái lỏng và chất phụ gia Na_2O để tạo thành Na_2SiO_3 . Theo sáng chế, nhiệt độ nung của hỗn hợp trong lò nung tốt hơn là $1100^\circ\text{C} \div 1200^\circ\text{C}$.

Ví dụ 3. Ảnh hưởng của thời gian nung đến tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước

Trong ví dụ này, đã tổng hợp các mẫu dung dịch thủy tinh lỏng với thời gian nung khác nhau. Điều kiện tổng hợp: nhiệt độ nung 1200°C ; tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$; thời gian nâng nhiệt độ từ nhiệt độ trong phòng đến nhiệt độ nung: 2 giờ (tương đương tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$); thời gian thủy nhiệt: 2 giờ; tỷ lệ khối lượng $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ của quá trình thủy nhiệt là 10; nhiệt độ thủy nhiệt: 100°C ; thời gian thủy nhiệt: 2 giờ. Các mẫu được đánh giá thông qua tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước. Các kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3

Tên mẫu	Thời gian nung hằng nhiệt, giờ	Tỷ lệ hòa tan, %
C_1	0,5	89,42
C_2	1,0	92,34
C_3	1,5	93,71
C_4	2,0	95,06
C_5	3,0	95,33

Từ bảng 3 thấy rằng khi thời gian nung hỗn hợp càng dài thì hiệu suất phản ứng giữa SiO_2 và Na_2O càng cao, thể hiện ở tỷ lệ hòa tan cao của thủy tinh tan trong quá trình thủy nhiệt. Tuy nhiên, khi tăng thời gian nung từ 2 giờ lên 3 giờ (tương ứng với các mẫu C_4 và C_5), hiệu suất phản ứng giữa SiO_2 và Na_2O tăng chậm, thể hiện ở tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong quá trình thủy nhiệt chỉ tăng không đáng kể từ 95,06 lên 95,33%. Theo sáng chế, thời gian nung ở nhiệt độ 1200°C tốt hơn là 2 giờ.

Ví dụ 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước

Trong ví dụ này, đã tổng hợp các mẫu dung dịch thủy tinh lỏng với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau. Điều kiện tổng hợp: tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$; nhiệt độ nung: 1200°C ; thời gian nâng nhiệt độ từ nhiệt độ trong phòng đến nhiệt độ nung: 2 giờ (tương đương tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$); thời gian hằng nhiệt là 2 giờ; tỷ lệ khối lượng $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$

của quá trình thủy nhiệt là 10; thời gian thủy nhiệt: 2 giờ. Các mẫu được đánh giá thông qua tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước. Các kết quả này được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4

Tên mẫu	D1	D2	D3	D4	D5
Nhiệt độ thủy nhiệt	80	90	100	110	120
Tỷ lệ hòa tan, %	76,23	87,16	94,68	94,98	95,12

Từ bảng 4 thấy rằng nhiệt độ của quá trình thủy nhiệt càng cao thì tỷ lệ hòa tan càng cao. Sau khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng tới 110°C thì tỷ lệ hòa tan tăng không đáng kể. Theo sáng chế, nhiệt độ quá trình thủy nhiệt tốt hơn là 90÷110°C.

Ví dụ 5. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước

Trong ví dụ này, đã tổng hợp các mẫu dung dịch thủy tinh lỏng với thời gian thủy nhiệt khác nhau. Điều kiện tổng hợp: tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$; nhiệt độ nung: 1200°C; thời gian nâng nhiệt độ từ nhiệt độ trong phòng đến nhiệt độ nung: 2 giờ (tương đương tốc độ gia nhiệt 10°C/phút); thời gian hằng nhiệt là 2 giờ; tỷ lệ khối lượng $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ của quá trình thủy nhiệt là 10; nhiệt độ thủy nhiệt là 100°C. Các mẫu được đánh giá thông qua tỷ lệ hòa tan của thủy tinh tan trong nước. Các kết quả này được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5

Tên mẫu	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
Thời gian thủy nhiệt, giờ	1,0	2,0	3,0	3,5	4,0
Tỷ lệ hòa tan, %	85,20	92,84	94,68	94,84	95,04

Từ bảng 5 thấy rằng, thời gian thủy nhiệt càng dài thì tỷ lệ hòa tan càng cao. Với thời gian thủy nhiệt là 3,0 giờ, tỷ lệ hòa tan đạt khoảng 94,68%. Khi thời gian thủy nhiệt tăng lên 3,5 và 4,0 giờ, tỷ lệ hòa tan bắt đầu tăng chậm. Theo sáng chế, thời gian thủy nhiệt tốt hơn là 2,0÷4,0 giờ.

Ví dụ 6. Tổng hợp silic đioxit vô định hình theo sáng chế

Hỗn hợp gồm 135g bột đá thải và 100g Na_2CO_3 (tương ứng với tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$) được đưa vào lò nung Samheung, model: SH-FU-22MS. Tiến hành gia nhiệt từ nhiệt độ trong phòng 25°C đến nhiệt độ 1200°C trong thời gian 2 giờ (tốc độ nâng nhiệt $\sim 9,8^\circ\text{C}/\text{phút}$), thời gian nung hằng nhiệt là 2 giờ, sau đó giảm nhiệt độ từ 1200°C tới nhiệt độ trong phòng trong 20 giờ. Cho 100g thủy tinh tan thu được vào 1000g nước (tương ứng với tỷ lệ khối lượng $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 10$); hỗn hợp này được gia nhiệt ở nhiệt độ 100°C trong thời gian 3 giờ để thu được dung dịch thủy tinh lỏng. Lọc ly tâm dung dịch thủy tinh lỏng này ở tốc độ 3500 vòng/phút trong thời gian 10 phút. Sau đó, trung hòa dung dịch thủy tinh lỏng này bằng cách bổ sung từ từ dung dịch HCl 1M đến khi độ pH của dung dịch thủy tinh bằng 7 để tạo thành SiO_2 kết tủa dạng uớt (tương ứng với tỷ lệ mol $\text{H}^+/\text{Na}_2\text{O} = 1,8$). Chất kết tủa SiO_2 này tiếp tục được lọc chân không bằng thiết bị lọc Rocker, model: Rocker 300 để loại bỏ muối NaCl. Chất kết tủa sau khi lọc được sấy bằng tủ sấy Mermert UN55 ở nhiệt độ 70 đến 80°C cho đến độ ẩm đạt khoảng 8 đến 10% (khoảng 6 giờ), sau đó sấy ở nhiệt độ 105°C đến độ ẩm không đổi (khoảng 18 giờ) để thu được 95g bột silic đioxit ở dạng vô định hình. Bột silic đioxit này được phân tích để xác định các đặc tính kỹ thuật.

Kết quả phân tích mẫu silic đioxit vô định hình thu được theo sáng chế, cùng với kết quả phân tích của mẫu bột đá thải và mẫu silic đioxit thương mại (sản phẩm Silica ZC-185 của Công ty Ecopower Chemical Co.Ltd) được thể hiện trong các bảng sau đây:

a) Thành phần hóa học

Bảng 6. Thành phần hóa học của các mẫu silic đioxit và bột đá thải

Thành phần hóa học	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	TiO_2	MKN
Đơn vị	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Bột đá thải	83,94	0,24	0,16	0,21	0,36	0,00	0,19	0,62	13,90
Silic đioxit theo sáng chế	98,62	0,07	0,19	0,18	0,05	0,00	0,12	0,01	5,41
Silic đioxit thương mại	97,89	0,07	0,15	0,16	0,1	0,00	0,76	0,01	5,86

*MKN: lượng mất khi nung

b) Kích thước hạt

Mẫu silic đioxit kết tủa theo sáng chế và mẫu silic đioxit thương mại được xác định kích thước hạt theo tiêu chuẩn ASTM C 117-04 trên thiết bị phân tích LA960, Horiba,

Nhật Bản. Kết quả đo phân bố kích thước hạt của mẫu silic đioxit theo sáng chế được thể hiện trong bảng 7 và Hình 3. Kết quả đo phân bố kích thước hạt của mẫu silic đioxit thương mại được thể hiện trong bảng 8 và Hình 4.

Bảng 7: Phân bố kích thước hạt của mẫu silic đioxit theo sáng chế

Mắt sàng (μm)	2,269	4,472	8,816	15,172	26,111	44,938
Tỷ lệ lọt sàng (%)	0	3,134	29,066	47,933	18,077	1,79
Tỷ lệ lọt sàng tích lũy (%)	0	3,314	32,2	80,133	98,21	100

Như đã thấy từ bảng 7, mẫu silic đioxit theo sáng chế có kích thước hạt $2,5\div 45\mu\text{m}$. Dải hạt phân bố chủ yếu là từ $8,816\mu\text{m}$ đến $15,172\mu\text{m}$.

Bảng 8: Phân bố kích thước hạt của mẫu silic đioxit thương mại

Mắt sàng (μm)	2,269	4,472	8,816	15,172	26,111	34,255
Tỷ lệ lọt sàng (%)	0,147	1,668	9,855	8,602	0,861	0,122
Tỷ lệ lọt sàng tích lũy (%)	0,147	14,812	46,210	86,567	99,544	100

Như đã thấy từ bảng 8, mẫu silic đioxit thương mại có dải hạt phân bố chủ yếu từ $8,816\mu\text{m}$ đến $15,172\mu\text{m}$, và có kích thước hạt từ $2,269\mu\text{m}$ đến $34\mu\text{m}$.

c) Màu sắc

Màu sắc của mẫu silic đioxit được xác định trên thiết bị đo màu Xrite C17800, Xrite, Mỹ. Phương pháp đo màu theo nguyên lý phản xạ, sử dụng không gian màu CIE Lab, L^* , a^* , b^* , ΔE^* theo tiêu chuẩn ASTM E313-10:2010. Kết quả được thể hiện trong bảng 9.

Trong đó:

L^* : Màu trắng/đen ($L = 100$: màu trắng tuyệt đối ; $L = 0$: Màu đen)

a^* : Màu đỏ/màu xanh lá cây ($a^* = 0 \div 100$: màu đỏ ; $a^* = -100$: màu xanh lá cây)

b^* : Màu vàng/màu xanh da trời ($b^* = 0 \div 100$: màu vàng; $a^* = -100$: màu xanh da trời).

Bảng 9: các thông số L^* , a^* , b^* của mẫu silic đioxit theo sáng chế và mẫu thương mại

Tên mẫu	L^*	a^*	b^*
Silic đioxit theo sáng chế	97,49	-0,19	1,16
Silic đioxit thương mại	97,32	-0,11	-1,12

d) Diện tích bề mặt riêng

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu silic đioxit được xác định theo phương pháp BET trên thiết bị phân tích BET Micrometric Germini VII. Kết quả như sau:

- mẫu silic đioxit theo sáng chế có diện tích bề mặt riêng: 196 m²/g ;
- mẫu silic đioxit thương mại có diện tích bề mặt riêng: 185,79 m²/g;

e) Kết quả phân tích thành phần pha tinh thể bằng phổ nhiễu xạ tia X (phổ XRD)

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi bằng cách sử dụng nhiễu xạ kế tia X D8 Advance Bruker, với tia CuK α có $\lambda = 0,154056$ nm, ở nhiệt độ 25°C, góc quét 2θ từ 10° đến 70°, tốc độ quét 0,02°/giây. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu bột SiO₂ theo sáng chế thể hiện trên Hình 5 cho thấy có một đỉnh xung quanh góc quét 23° đặc trưng cho SiO₂ ở trạng thái vô định hình. Điều đó chứng tỏ sản phẩm silic đioxit theo sáng chế có cấu trúc vô định hình.

f) Kết quả phân tích hình thái cấu trúc

Ảnh SEM của mẫu sản phẩm bột silic đioxit theo sáng chế được phóng đại 100.000 lần thể hiện trên Hình 7 cho thấy kích thước hạt từ 2,5 đến 20 μ m, tuy nhiên, các hạt silic đioxit có xu hướng kết tụ lại với nhau thành khối có cấu trúc xốp với kích thước lớn nhất lên tới khoảng 45 μ m. Đây là đặc điểm quan trọng giúp cho sản phẩm SiO₂ vô định hình theo sáng chế có đặc tính hấp phụ tốt với diện tích bề mặt riêng cao.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Khác với các quy trình sản xuất silic đioxit vô định hình đã biết sử dụng trực tiếp thủy tinh lỏng được sản xuất từ cát hoặc thạch anh giàu SiO₂, quy trình theo sáng chế sử dụng nguyên liệu chính là bột đá thải có hàm lượng SiO₂ chỉ khoảng 84% khối lượng. Quy trình theo sáng chế đã kết hợp quá trình nung để loại bỏ chất kết dính polyme có trong bột đá thải với việc cấp nhiệt cho quá trình phản ứng của chất phụ gia với bột đá thải. Chính việc kết hợp này đã giúp nâng cao hiệu quả xử lý bột đá thải, đơn giản hóa quy trình xử lý bột đá thải để tổng hợp silic đioxit vô định hình. Quy trình theo sáng chế đã tận dụng được bột đá thải của ngành sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh, giúp giảm thiểu lượng phát thải chất thải rắn ra môi trường nhờ sơ đồ nhiệt phù hợp của quá trình nung hỗn hợp nguyên liệu để tạo ra thủy tinh tan dạng rắn M₂SiO₃ trong bước nung. Bên cạnh đó, quá trình lọc ly tâm giúp loại bỏ các tạp chất dạng rắn có trong thành phần bột đá thải ban đầu và các chất rắn không tan trong nước để thu được sản phẩm silic đioxit kết tủa có hàm lượng SiO₂ cao $\geq 98\%$. Sản phẩm silic đioxit kết tủa theo sáng chế có cấu trúc vô định hình với các đặc tính kỹ thuật: hàm lượng SiO₂ 98÷99%, hạt có cấu trúc xốp,

diện tích bề mặt riêng từ $180\div 200\text{m}^2/\text{g}$, kích thước hạt từ $2,5\div 45\text{ }\mu\text{m}$, có độ ẩm $3,0\div 4,0\%$, hàm lượng mất khi nung: $6,0\div 7,0\%$, pH= $6\div 8$. Sản phẩm này là tương đương với silic đioxit thương mại được sử dụng làm chất gia cường trong cao su để tăng cường độ bền kéo, độ bền xé và khả năng chịu mài mòn của sản phẩm cao su.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp bột silic đioxit vô định hình bao gồm các bước sau:

i) nung hỗn hợp gồm muối kim loại kiềm hoặc hydroxit kim loại kiềm và bột đá thải của quá trình sản xuất đá nhân tạo gốc thạch anh có cỡ hạt $< 50\mu\text{m}$ ở nhiệt độ nung nằm trong khoảng từ 1100 đến 1200°C để thu được thủy tinh tan, trong đó tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ trong hỗn hợp này là $1,8 \div 2,2$, ở đây M là K hoặc Na; trong đó quá trình nung được thực hiện theo ba giai đoạn:

- giai đoạn nâng nhiệt: tăng dần nhiệt độ từ nhiệt độ trong phòng đến nhiệt độ nung trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt $\sim 10^\circ\text{C}/\text{phút}$;
- giai đoạn hằng nhiệt: duy trì ở nhiệt độ nung trong thời gian $1,0 \div 3,0$ giờ; và
- giai đoạn hạ nhiệt: để nguội tự nhiên lò nung tới nhiệt độ trong phòng trong khoảng 20 giờ;

ii) thủy nhiệt thủy tinh tan thu được trong bước i) để tạo thành dung dịch thủy tinh lỏng, sau đó lọc ly tâm để thu được dung dịch trong suốt, trong đó:

- nhiệt độ thủy nhiệt: $90 \div 110^\circ\text{C}$;
- thời gian thủy nhiệt: $2,0 \div 4,0$ giờ;
- tỷ lệ khối lượng $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{SiO}_3$: $10 \div 12$;

iii) kết tủa silic đioxit bằng cách bổ sung từ từ dung dịch axit vô cơ gồm H_2SO_4 hoặc HCl vào dung dịch thủy tinh lỏng thu được trong bước (ii) đến khi độ pH của dung dịch thủy tinh bằng 7 tương ứng với tỷ lệ mol $\text{H}^+/\text{M}_2\text{O}$ trong quá trình này là $1,8 \div 2,2$; dung dịch silic đioxit kết tủa trong nước này tiếp tục được lọc chân không để loại bỏ muối MCl hoặc M_2SO_4 trong đó M là Na hoặc K; và

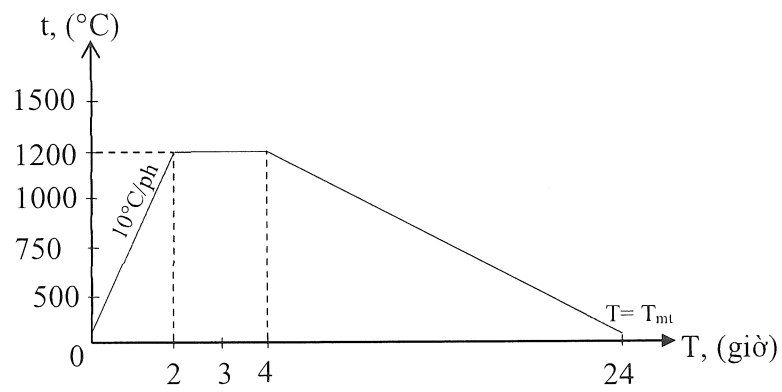
iv) xử lý nhiệt silic đioxit kết tủa thu được trong bước (iii) ở nhiệt độ $70 \div 80^\circ\text{C}$ trong khoảng 6 giờ đến khi độ ẩm đạt khoảng $8 \div 10\%$; sau đó xử lý ở nhiệt độ $100 \div 105^\circ\text{C}$ trong khoảng 18 giờ đến khi đạt độ ẩm không đổi để thu được bột silic đioxit vô định hình.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó trong bước (i) nhiệt độ nung là 1200°C và thời gian nung là 2 giờ.

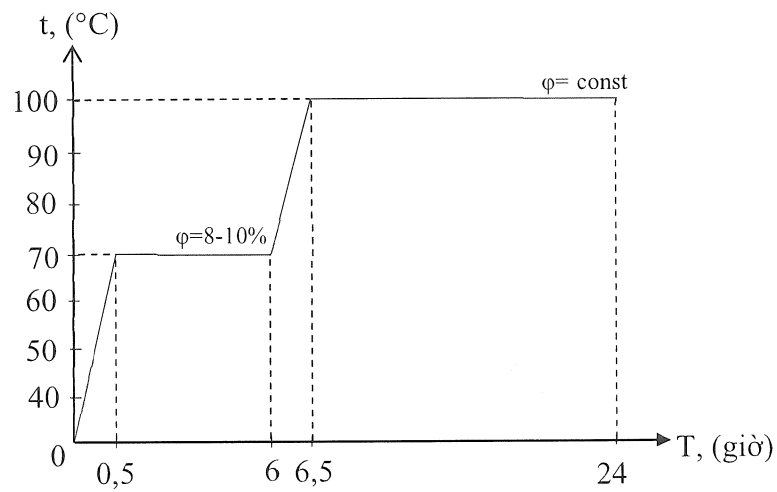
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó quá trình lọc ly tâm được thực hiện ở tốc độ 3500 vòng/phút trong thời gian 10 phút.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó trong bước (iii), dung dịch axit vô cơ được sử dụng là dung dịch HCl 1M.

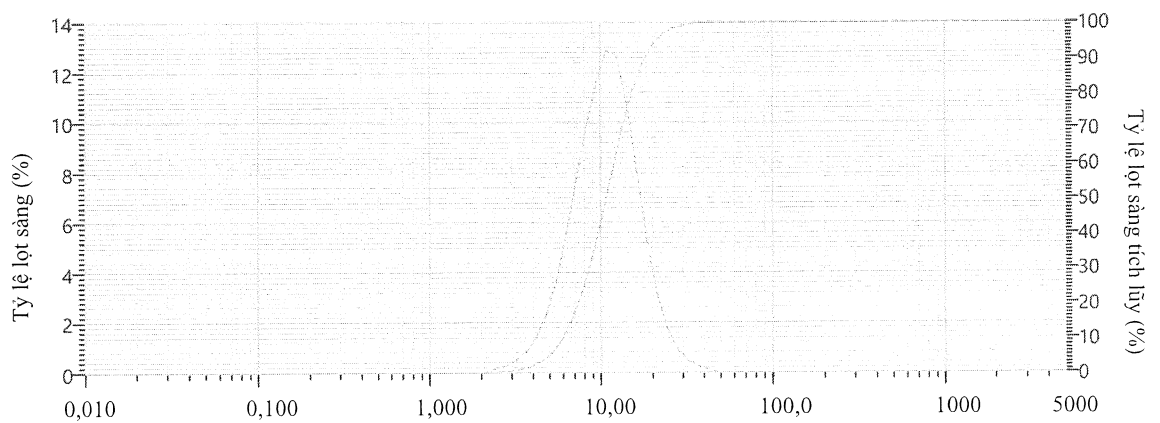
1/3



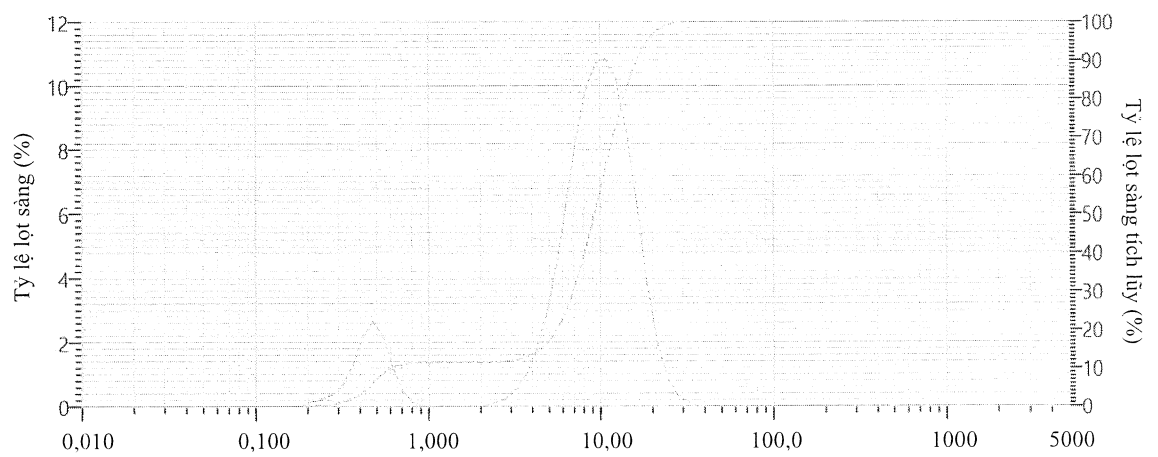
Hình 1



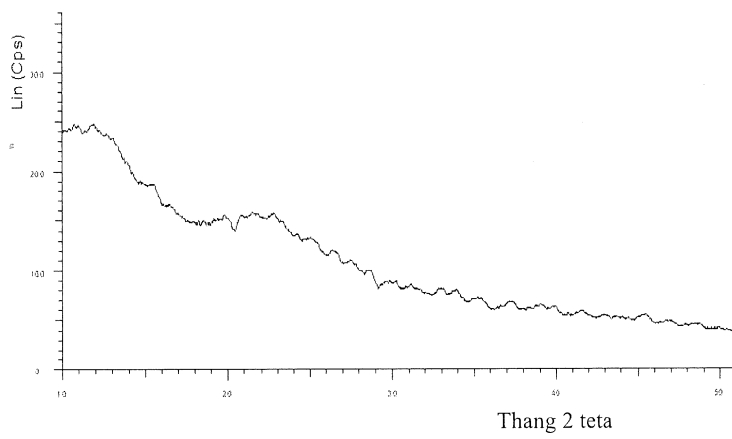
Hình 2



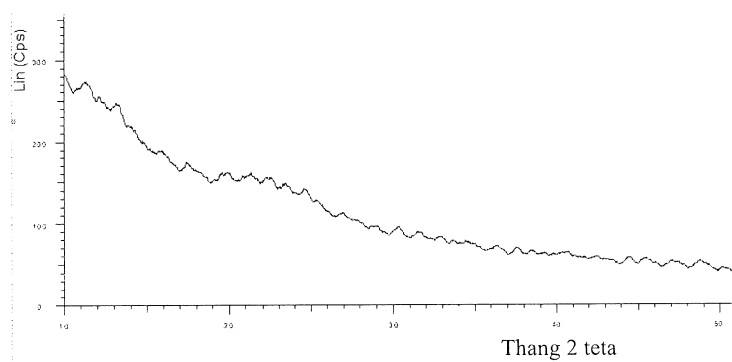
Hình 3



Hình 4

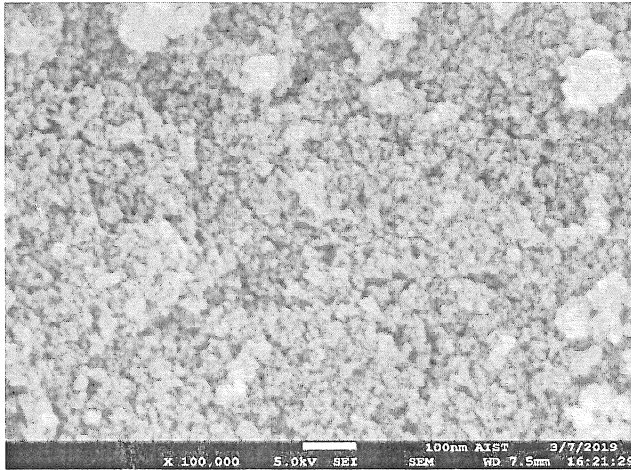


Hình 5

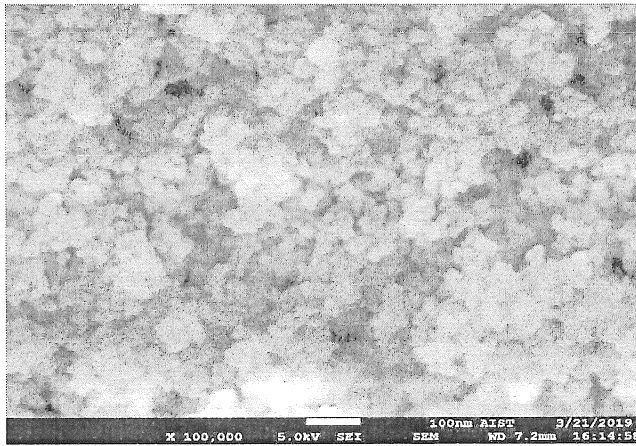


Hình 6

3/3



Hình 7



Hình 8